

10/500882

PCT/JP 03/00858

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

21.02.03

REC'D 14 MAR 2003

V. PO. PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 1月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-020037

[ST.10/C]:

[JP 2002-020037]

出 願 人

Applicant(s):

旭化成株式会社

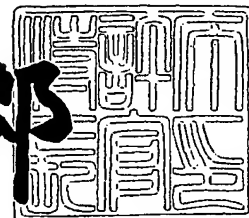
PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月 7日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3004657

【書類名】 特許願

【整理番号】 X14-00053

【提出日】 平成14年 1月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 59/06

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成株式会社内

【氏名】 黒田 義人

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成株式会社内

【氏名】 渡辺 春美

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011187

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高純度のグリコール酸結晶の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 グリコール酸水溶液からグリコール酸結晶を製造するに際し、下記（１）～（３）を満たす組成のグリコール酸水溶液からグリコール酸結晶を析出させた後、結晶を分離することを特徴とする高純度のグリコール酸結晶の製造方法。

- （１）グリコール酸水溶液の水分が５質量％以上２０質量％以下、
- （２）グリコール酸水溶液中の換算グリコール酸質量比が０．６０以上１．００以下、及び
- （３）グリコール酸水溶液中に単量体として存在するグリコール酸が２０質量％以上５７質量％以下。

【請求項 2】 グリコール酸結晶を析出させる際の温度が、－３０℃以上５０℃以下であることを特徴とする請求項 1 記載の高純度のグリコール酸結晶の製造方法。

【請求項 3】 結晶を析出させる際に、結晶化を誘発させるためにグリコール酸結晶を用いることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の高純度のグリコール酸結晶の製造方法。

【請求項 4】 分離したグリコール酸結晶を、グリコール酸水溶液で洗浄することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の高純度のグリコール酸結晶の製造方法。

【請求項 5】 分離したグリコール酸結晶をグリコール酸水溶液で洗浄する際に、グリコール酸水溶液の換算グリコール酸質量比及び温度が、数式（１）及び（２）で示される数値範囲であることを特徴とする請求項 4 に記載の高純度のグリコール酸結晶の製造方法。

【数 1】

$$0.0055 \times T + 0.3 \leq W \leq 0.0072 \times T + 0.8 \quad (1)$$

【数 2】

$$-15 \leq T \leq 70 \quad (\text{単位: } ^\circ\text{C})$$

(2)

[ただし、Wは換算グリコール酸質量比、Tはグリコール酸結晶を洗浄するグリコール酸水溶液の温度(°C)である。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、グリコール酸水溶液から結晶を析出させること(晶析操作)により、極めて高純度のグリコール酸を結晶体として製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

グリコール酸は、従来より、洗浄剤、金属処理剤、皮なめし剤等として重要な最終製品であったが、近年、化粧品、化成品合成原料、各種樹脂製造用原料等としても広く用いられるようになり、これに伴って、用途の広い結晶体として、高純度のグリコール酸が求められている。

グリコール酸は、工業的には、a) 酸触媒存在下、ホルムアルデヒドと一酸化炭素及び水から製造する方法、b) クロロ酢酸をケン化する方法等により製造されているが、いずれの場合にも、重縮合時の官能基の等量性を著しく崩す量の異種のカルボン酸類やアルコール類、或いは樹脂の機械特性を著しく低下させる塩類等の不純物が多量に副生するため、高純度品製造に際しては、別途、精製工程が必要である。

【0003】

グリコール酸は、一分子内にカルボキシル基とアルコール性水酸基を有する自己縮合性化合物であるため、一般的な蒸留法により精製した後、得られる蒸留物を冷却固化することにより高純度結晶を得ることは困難である。このため、いくつかの結晶体の製造方法が提案されている。

以下に、特に高い純度が要求される各種樹脂製造用原料用途を例に挙げ、切望されている純度について例示する。

【 0 0 0 4 】

一般に、グリコール酸を主要構成単位として含有するポリエステル樹脂において、汎用樹脂用途向けに必要な機械強度を安定して発揮するためには、樹脂の重量平均分子量が 1 5 0, 0 0 0 以上であることが望まれている（例えば、特開平 1 1 - 1 3 0 8 4 7 号公報）。

ポリエステル樹脂を重縮合により製造する場合には、重縮合時の官能基の等当量性が保たれることが必要であり、例えば、重量平均分子量 1 5 0, 0 0 0 以上のグリコール酸を主要構成単位として含む樹脂を製造する場合には、グリコール酸の純度としては、9 9. 9 質量%以上の極めて高い純度が必要となる。

【 0 0 0 5 】

例えば、特開平 8 - 2 6 8 9 5 5 号公報には、グリコール酸水溶液からグリコール酸結晶を製造する方法において、特定条件下でグリコール酸水溶液から水を除去して溶融物を形成させ、溶融物と結晶化剤とを混合し、次いで、冷却することによりグリコール酸結晶を製造方法が提案されている。しかし、この方法により、極めて高純度のグリコール酸結晶を得ようとする場合には、予め、例えば、電気透析や溶媒抽出等の方法により、グリコール酸水溶液を極めて高度に精製しておくことが必要であり、工程が多段化するという問題点を有していた。

【 0 0 0 6 】

一方、比較的少量の高純度のグリコール酸結晶は、例えば、アセトン等の有機溶剤から結晶化させることにより製造することも可能である。また、特開平 5 - 9 2 1 0 2 号公報には、粗有機酸類を有機溶剤に溶解して得た溶液を高圧ガスと混合することにより有機酸類を晶析回収する方法が開示されている。

しかし、これらの方法の場合、工業的スケールにおいては、有害である溶剤を大量に使用することになる上、全量を蒸留によって留去又は回収する必要性が生じ、到底、経済的な製造法とはいえないものであった。

【 0 0 0 7 】

工業的なグリコール酸結晶の製造方法として、特表平 6 - 5 0 1 2 6 8 号公報

では、出発物質として、グリコール酸約 62.4 質量%、グリコール酸 2 量体約 8.8 質量%、ジグリコール酸約 2.2 質量%、メトキシ酢酸約 2.2 質量%及びギ酸約 0.24 質量%を含有する工業等級のグリコール酸水溶液を、10℃～-25℃の温度に冷却し、冷却液に結晶化を誘発するのに十分な量の高純度の結晶グリコール酸を加えて、グリコール酸結晶を採取する方法が提案されている。

【0008】

この公報には、操作条件によっては、高純度のグリコール酸結晶が得られることが記載されているが、高純度の結晶を得ようとする場合には、晶析操作に多大な時間を要するか、結晶の収率が極めて低くなる傾向があった。更に、この公報には、収率を向上させるために、晶析後に得られた母液を濃縮し、再度晶析操作を行う方法等も記載されているが、再度晶析操作を行った場合、回収される結晶の純度は極めて低く、未だ十分な高純度のグリコール酸結晶の製造法といえるものではなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、グリコール酸水溶液から、用途の広い結晶体として、極めて高純度のグリコール酸を、簡便な方法で、工業的に生産性よく製造する方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

一般に、有機酸類の結晶を得るための方法としては、冷却晶析法が用いられる。この冷却晶析法は、精製されるべき有機酸類を、溶媒中に高温で、その飽和溶解度まで溶解させて得た溶液を低温に冷却し、過飽和分の有機酸類を高純度で晶析させるものである。しかし、グリコール酸のような自己縮合性化合物の場合には、高濃度化することにより、所定の化学平衡に基づく自己縮合によってオリゴマーが生成し、結果として、精製されるべき単量体グリコール酸濃度が減少する傾向にあり、収率の著しい低下が予測される。

【0011】

従来、高純度のグリコール酸結晶を製造するために、水分が約 25～30 質量

%のグリコール酸水溶液を用いる方法が検討されていた理由の一つには、水溶液中のグリコール酸含有量と後述する換算グリコール酸質量比が上記観点において好適と考えられていたことが推定される。

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定組成のグリコール酸水溶液からグリコール酸結晶を析出させることにより、従来、分離が困難であった、グリコール酸水溶液中に存在する、例えば、異種のカルボン酸類、アルコール類等の不純物類が著しく低減できることを見出した。

【0012】

更に驚くべきことに、特定組成のグリコール酸を含有する水溶液を晶析に供した場合であっても、著しい収率の低下を招くことなく、極めて高純度のグリコール酸結晶が生産性良く得られるという予想外の事象を見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、下記の通りである。

〔1〕グリコール酸水溶液からグリコール酸結晶を製造するに際し、下記（1）～（3）を満たす組成のグリコール酸水溶液からグリコール酸結晶を析出させた後、結晶を分離することを特徴とする高純度のグリコール酸結晶の製造方法。

- （1）グリコール酸水溶液の水分が5質量%以上20質量%以下、
- （2）グリコール酸水溶液中の換算グリコール酸質量比が0.60以上1.00以下、及び
- （3）グリコール酸水溶液中に単量体として存在するグリコール酸が20質量%以上57質量%以下。

【0013】

〔2〕グリコール酸結晶を析出させる際の温度が、-30℃以上50℃以下であることを特徴とする〔1〕に記載の高純度のグリコール酸結晶の製造方法。

〔3〕結晶を析出させる際に、結晶化を誘発させるためにグリコール酸結晶を用いることを特徴とする〔1〕又は〔2〕に記載の高純度のグリコール酸結晶の製造方法。

〔4〕分離したグリコール酸結晶を、グリコール酸水溶液で洗浄することを特徴とする〔1〕～〔3〕のいずれか1つに記載の高純度のグリコール酸結晶の製

造方法。

【0 0 1 4】

〔5〕分離したグリコール酸結晶をグリコール酸水溶液で洗浄する際に、グリコール酸水溶液の換算グリコール酸質量比及び温度が、数式（1）及び（2）で示される数値範囲であることを特徴とする〔4〕に記載の高純度のグリコール酸結晶の製造方法。

【0 0 1 5】

【数3】

$$0.0055 \times T + 0.3 \leq W \leq 0.0072 \times T + 0.8 \quad (1)$$

【0 0 1 6】

【数4】

$$-15 \leq T \leq 70 \quad (\text{単位: } ^\circ\text{C}) \quad (2)$$

【0 0 1 7】

〔ただし、Wは換算グリコール酸質量比、Tはグリコール酸結晶を洗浄するグリコール酸水溶液の温度（℃）である。〕

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明における、換算グリコール酸質量比とは、グリコール酸水溶液中に存在するグリコール酸単量体及び／又はそれらの縮合体全ての状態で存在するグリコール酸単位を、グリコール酸単量体として存在した場合の質量に換算し、グリコール酸水溶液に対する質量比として示した値である。この標記によれば、グリコール酸中の大部分が縮合体として存在する場合には、数値が1を越える場合がある。

【0 0 1 8】

本発明における、グリコール酸水溶液中に単量体として存在するグリコール酸の含有率は、グリコール酸水溶液中において、実質的に、単量体として存在する

グリコール酸の質量を、グリコール酸水溶液の質量に対する比率として示した値（質量％）である。

本発明に用いられるグリコール酸水溶液として、例えば、従来より、グリコール酸を製造する際に副生物としてカルボキシル基含有化合物及び／又は水酸基を含有する化合物を副生することが知られている化学合成法又は発酵法等、公知の方法によって製造されるいずれのグリコール酸水溶液も用いることができる。

【 0 0 1 9 】

公知の方法としては、例えば、a) 酸触媒存在下、ホルムアルデヒドと一酸化炭素及び水から製造する方法、b) クロロ酢酸をケン化する方法、c) 強アルカリ存在下、グリオキサールのカニッツァロ反応でグリコール酸塩を製造し、酸を加えてグリコール酸を遊離させる方法、d) エチレングリコールを原料として、一官能基のみを選択的に酸化する方法、e) グリコニトリルを原料として、加水分解により製造する方法、f) シュウ酸の還元により製造する方法等が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

これらのグリコール酸水溶液は一種類を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの内、酸触媒存在下、ホルムアルデヒドと一酸化炭素及び水から製造される工業等級のグリコール酸水溶液、又はクロロ酢酸をケン化することにより製造される工業等級のグリコール酸水溶液が、工業的に入手が容易であるために好ましく用いられ、より好ましくは、酸触媒存在下、ホルムアルデヒドと一酸化炭素及び水から製造された工業等級のグリコール酸水溶液が用いられる。

【 0 0 2 1 】

本発明は、下記（１）～（３）を同時に満たす組成のグリコール酸水溶液を用い、このグリコール酸水溶液からグリコール酸を析出させることが必要である。

- （１）グリコール酸水溶液の水分が５質量％以上２０質量％以下、
- （２）グリコール酸水溶液中の換算グリコール酸質量比が０．６０以上１．００以下、及び
- （３）グリコール酸水溶液中に単量体として存在するグリコール酸が２０質量％

以上 5 7 質量%以下。

【0 0 2 2】

グリコール酸水溶液の水分が 5 質量%未満、又は換算グリコール酸質量比が 1 . 0 0 を越える場合には、得られるグリコール酸結晶の純度が低下する上に、結晶を析出させる際にグリコール酸水溶液の粘度が高くなる、取り扱い性が悪くなる、結晶を析出させた後の濾過操作に問題が生じる、といった障害が発生する。一方、水分が 2 0 質量%を越える場合、又はグリコール酸水溶液中に単量体として存在するグリコール酸が 5 7 質量%を越える場合には、結晶を析出させた後に分離回収される結晶純度が低下する。グリコール酸水溶液中の換算グリコール酸質量比が 0 . 6 0 未満の場合、又はグリコール酸水溶液中に単量体として存在するグリコール酸が 2 0 質量%未満の場合には、得られる結晶収率が著しく低下する。

【0 0 2 3】

結晶を析出させる際のグリコール酸水溶液の好ましい範囲は、下記 (4) ~ (6) を同時に満たす範囲である。

- (4) グリコール酸水溶液の水分が 8 質量%以上 1 8 質量%以下、
- (5) グリコール酸水溶液中の換算グリコール酸質量比が 0 . 7 0 以上 0 . 9 5 以下、及び
- (6) グリコール酸水溶液中に単量体として存在するグリコール酸が 4 0 質量%以上 5 5 質量%以下。

【0 0 2 4】

本発明に用いられるグリコール酸水溶液の製造方法には限定はない。

水溶液中のグリコール酸の濃度が前記の組成に比べて低い場合には、常圧下又は減圧下、5 0℃以上 2 0 0℃以下の温度、好ましくは 8 0℃以上 1 7 0℃以下の温度で脱水濃縮することにより、水分の量、換算グリコール酸質量比、及びグリコール酸水溶液中に単量体として存在するグリコール酸の量を調整する。一方、グリコール酸の濃度が前記特定組成に対して高い場合には、水で希釈し、必要に応じて、加熱処理を実施することにより、水分の量、換算グリコール酸質量比、及びグリコール酸水溶液中に単量体として存在するグリコール酸の量を調整す

ることができる。

【 0 0 2 5 】

本発明のグリコール酸水溶液を製造する際の雰囲気には制限はなく、例えば、空気下や、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、二酸化炭素、低級炭化水素等の不活性ガス雰囲気下で行うことが可能である。これらのガスは、一種又は二種以上の混合ガスとして用いることができる。

本発明に用いるグリコール酸水溶液を製造するのに際し、グリコール酸水溶液中に不溶性の不純物がある場合には、予め、常法により除去しておくことが好ましい。

【 0 0 2 6 】

グリコール酸水溶液からグリコール酸結晶を析出させる方法は、回分式でも連続式でもよく、これらの組み合わせであってもよい。

グリコール酸結晶を析出させるために用いられる晶析装置には限定はなく、例えば、化学装置設計・操作シリーズ No. 3、(昭和 6 3 年 8 月 1 0 日発行、化学工業社刊、改訂晶析、p. 7 5 ~ 9 5) に記載の、スウエンソンウオーカ型装置、リングエレメント型装置、カランドリア型装置、クリスタルオスロ型装置、ドラフトチューブ型装置、D P 型装置、2 段整粒 D P 型装置、タービュレンス型装置等が用いられる。

【 0 0 2 7 】

グリコール酸結晶を析出させる際の温度は、グリコール酸水溶液の組成によっても異なるが、好ましくは -30°C 以上 50°C 以下、より好ましくは -15°C 以上 40°C 以下、最も好ましくは -10°C 以上 30°C 以下の範囲である。グリコール酸結晶を析出させる際の温度が -30°C 未満では、過冷却された溶液が凍結又は凝固により固化する場合があります、一方、 50°C を超える温度では、結晶化が緩慢であり、得られる結晶収率が低下する傾向にある。結晶を析出させる際の温度は、前述の反応温度範囲以内であれば、反応中、一定である必要はなく、前記範囲内であれば、徐々に昇温してもよく、冷却してもよい。

【 0 0 2 8 】

結晶を析出させる際の雰囲気には制限はないが、例えば、空気下や、窒素、ヘ

リウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、二酸化炭素、低級炭化水素等の不活性ガス雰囲気下で行うことが可能である。これらのガスは、一種又は二種以上の混合ガスとして用いることも可能である。

結晶を析出させるために要する時間は、実質的に結晶の析出が十分に進行する時間であればよく、通常、1分以上360分以下、好ましくは3分以上180分以下の範囲である。

【0029】

グリコール酸結晶を析出させる際に、高純度グリコール酸結晶を添加して結晶化を誘発させることが好ましい。この際、添加するグリコール酸結晶の純度は、高ければ高い程よく、通常、99質量%以上、好ましくは99.5質量%以上、より好ましくは99.8質量%以上のものが用いられる。添加するグリコール酸結晶の量は、結晶化を誘発する量であれば制限はないが、通常、晶析槽に供給されるグリコール酸水溶液1Kg当たり0.001g以上100g以下、好ましくは0.01g以上50g以下の範囲である。

【0030】

グリコール酸結晶を析出させた後のグリコール酸結晶分散液（以下、スラリー、と略記する。）は、後に、固液分離される。固液分離法には限定がないが、減圧濾過、加圧濾過、遠心濾過、沈降分離等が一般的に用いられる。

固液分離後に得られた結晶をそのまま乾燥することにより十分に純度の高いグリコール酸結晶を得ることができるが、固液分離後又は固液分離中のグリコール酸結晶のケーキから母液等の残留物を徹底除去して、更に高純度なグリコール酸結晶を得ることが好ましい。

【0031】

残留物の除去方法は限定されないが、例えば、洗浄液を使用する置換洗浄法やスラリー化によるケーキ洗浄法等、又は例えば、化学装置設計・操作シリーズNo. 3、（昭和63年8月10日発行、化学工業社刊、改訂晶析、p. 95104）に記載の、プロディピュリファヤー、M. W. B型晶析装置、K. C. P. 連続精製装置、B. M. C. 精製装置、シルドネッチト型晶析塔、フィリップス型晶析塔等を用いる方法等が挙げられる。これらの方法は、各々単独、又はこ

れらを組み合わせて行ってもよい。

【 0 0 3 2 】

洗浄液を用いる場合、洗浄液としては、例えば、0℃を越え5℃以下の冷水や、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1プロパノール、2-メチル-プロパノール、1-ペンタノール等の炭素数1～5アルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、高純度のグリコール酸の水溶液等を用いることができる。これらの内、使用溶剤の有害性及び洗浄後の液のリサイクル性の観点から、好ましくは高純度のグリコール酸の水溶液が用いられ、より好ましくは、換算グリコール酸質量比及び温度が数式(1)及び(2)で示される数値範囲の高純度のグリコール酸の水溶液が用いられる。

【 0 0 3 3 】

【数5】

$$0.0055 \times T + 0.3 \leq W \leq 0.0072 \times T + 0.8 \quad (1)$$

【 0 0 3 4 】

【数6】

$$-15 \leq T \leq 70 \quad (\text{単位: } ^\circ\text{C}) \quad (2)$$

【 0 0 3 5 】

[ただし、Wは換算グリコール酸質量比、Tはグリコール酸結晶を洗浄するグリコール酸水溶液の温度(℃)である。]

換算グリコール酸質量比が $0.0055 \times T + 0.3$ 未満では、晶析回収可能な結晶の収率が低下し、 $0.0072 \times T + 0.8$ を越える場合には、貯蔵中及び移送中に結晶が析出しやすくなる。

一方、水溶液の温度が -15°C 未満の場合には洗浄効果が低くなり、 70°C を越える場合には、水溶液中のグリコール酸濃度が著しく高くなり、洗浄のために

使用するグリコール酸量が多量となる。

【 0 0 3 6 】

洗浄液として使用するグリコール酸水溶液の温度としては、0℃以上65℃以下の範囲がより好ましく、25℃以上60℃以下の範囲が最も好ましい。

洗浄に供する高純度のグリコール酸水溶液における溶質中のグリコール酸の含有率は高ければ高いほど好ましいが、通常99.5質量%以上、好ましくは99.8質量%以上、より好ましくは99.9質量%以上である。

洗浄液を使用して残留物の除去を行う場合には、必要に応じて、除去操作を複数回行ってもよい。その際、必要に応じて、固液分離を組み合わせる行うことが好ましい。

【 0 0 3 7 】

本発明において、固液分離されたグリコール酸結晶を乾燥してもよい。乾燥方法には限定はないが、通常、グリコール酸の融点までの温度範囲において、常圧又は減圧下で行う。

グリコール酸結晶を分離した母液の一部又は全部を、本発明の特定組成のグリコール酸溶液を製造するための原料として循環使用すると、グリコール酸の利用効率を向上させることが可能であるため、好ましい。

【 0 0 3 8 】

母液のリサイクル方法には限定はないが、例えば、得られた母液の組成に応じて、そのまま用いるか、得られた母液を濃縮して用いるか、更には、得られた母液の一部又は全部に対して、新たなグリコール酸水溶液を追加して組成を調整する。

本発明の方法を達成するのに用いられる装置の材質には制限はないが、通常、ガラス、ステンレススチール、カーボンスチール、ニッケル、ハステロイ、チタン、クロム、ジルコニウム、タンタル、その他合金やセラミック等から選ばれる。材質の表面はメッキ、ライニング、不動態処理等必要に応じて種々の処理がなされていてもよい。

【 0 0 3 9 】

本発明によって得られる高純度のグリコール酸結晶は、樹脂製造用原料等極め

て高い純度が要求される用途はもちろんのこと、従来より公知の、化粧品、染毛剤、シャンプー、家庭用洗淨剤、工業用洗淨剤等としても用いることができる。

【 0 0 4 0 】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、これらの実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

本発明で用いるグリコール酸水溶液及びグリコール酸結晶の分析値は、以下に示す方法により測定する。

(1) グリコール酸水溶液中の換算グリコール酸質量比及びグリコール酸以外の不純物含有量の測定

50 ml のメスフラスコに、約 5 g のグリコール酸水溶液（以下、原液、と略記）を秤量採取し、室温で 20 ml の 8 N - N a O H 水溶液にて 10 時間加水分解する。濃塩酸水溶液 12.5 ml で酸性条件とし、蒸留水で 50 ml に希釈した水溶液をサンプル溶液とする。

【 0 0 4 1 】

サンプル水溶液を、0.75 質量%の磷酸水溶液を溶離液とし、カラム温度 40℃、溶離液流量 1 ml / 分の条件下でカラム（カラム構成は、昭和電工（株）製 R S p a k （登録商標）K C - 8 1 1 を 2 本直列で接続したものからなる）を通し、UV デテクター（波長 210 nm）にて検出された、対応するグリコール酸及び他の不純物成分のピークの吸光度を測定する。

別途作成したグリコール酸の検量線を用いて、サンプル溶液中に存在するグリコール酸単量体の質量（以下、質量 A、と略記する。）を算出し、サンプル溶液調整時に用いた原液の質量に対する質量 A の比率（質量比）として換算算出する。

【 0 0 4 2 】

一方、グリコール酸水溶液中に存在するグリコール酸以外の不純物含有量は、別途作成した検量線を用いて、グリコール酸水溶液に対して存在する質量%として算出する。

(2) グリコール酸水溶液中に単量体として存在するグリコール酸量の測定

ガスクロマトグラフィー分析装置を用い、以下の条件にて求める。

5 0 m l のメスフラスコに、約 0 . 5 g のグリコール酸水溶液を秤量採取し、更に、内部標準として n - ドデカン を 0 . 1 g 秤量添加後、脱水ピリジンで 5 0 m l に希釈した溶液をサンプル液とする。1 m l の N , O - ビストリメチルシリルアセトアミドにサンプル液を 0 . 3 m l 添加した後、室温にて 1 時間放置し、ガスクロマトグラフィー測定サンプル液を調整し、下記ガスクロマトグラフィー測定条件にて分析する。

【 0 0 4 3 】

カラム：J & W S c i e n t i f i c (株) 製 D B - 1 (長さ 3 0 m、内径 0 . 2 5 m m、液膜 1 μ m)

キャリアーガス：ヘリウム

検出器：F I D

インジェクション温度：2 5 0 °C

検出器温度：3 0 0 °C

昇温条件：5 0 °C から 1 0 0 °C まで 1 0 °C / m i n で昇温した後 1 0 分保持し、次いで、2 5 0 °C まで 1 0 °C / m i n で昇温し、1 5 分間保持する。

(3) グリコール酸水溶液の水分の割合の測定法

カールフィッシャー水分測定装置 (三菱化学 (株) 製 M o i s t u r e m e t e r (登録商標) C A - 0 5) を用い、以下の条件にて求める。

【 0 0 4 4 】

測定試薬として三菱化学 (株) 製 アクアミロン (登録商標) A K S を使用し、約 0 . 2 g の水系グリコール酸溶液を秤量した後、測定試薬に投入して水分の割合を測定する。

(4) グリコール酸結晶の純度測定

5 0 m l のメスフラスコに、十分に乾燥されたグリコール酸結晶 4 g を秤量採取し、室温で 2 0 m l の 8 N - N a O H 水溶液 1 0 m l にて 5 時間加水分解する。濃塩酸水溶液 1 2 . 5 m l で酸性条件とし、蒸留水で 5 0 m l に希釈した水溶液をサンプル溶液とする。

【 0 0 4 5 】

サンプル水溶液を 0.75 質量%の磷酸水溶液を溶離液とし、カラム温度 40℃、溶離液流量 1 ml / 分の条件下でカラム（カラム構成は、昭和電工（株）製 R S p a k（登録商標）K C - 8 1 1 を 2 本直列で接続したものからなる）を通し、UV デテクター（波長 210 nm）にて検出された、対応するグリコール酸及び含有不純物の各成分のピークの吸光度を測定する。

結晶中に存在したグリコール酸及び含有不純物の各成分の含有率は、別途作成した検量線を用いて、乾燥して秤量した結晶グリコール酸に対して存在する質量%として算出する。

（5）共重合体の重量平均分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）分析装置を用い、以下の条件で求める。

【0046】

80 mM のトリフルオロ酢酸ナトリウムを溶解したヘキサフルオロイソプロパノールを溶離液とし、カラム温度 40℃、溶離液流量 1 ml / 分の条件下でカラム（カラム構成は、東ソー（株）製 T s k g e l（登録商標）G 5 0 0 0 H - H R、及び東ソー社製 T s k g e l（登録商標）G 3 0 0 0 H - H R の各 1 本ずつの直列からなる）を通し、分子量 1, 577, 000、685, 000、333, 000、100, 250、62, 600、24, 300、12, 700、4, 700、1, 680 の分子量既知の単分散ポリメタクリル酸メチル標準物質の RI 検出による溶出時間から求めた検量線を予め作成し、その溶出時間から重量平均分子量を算出する。

（6）融解ピーク温度

J I S K 7 1 2 1 に準じて求める。

【0047】

具体的には、パーキンエルマー（株）製 D S C - 7 を用い、共重合樹脂を -20℃ から 10℃ / 分の昇温速度で 250℃ まで昇温させて得られる D S C 曲線より求める。この際、融解ピークが複数存在する場合には、一つのベースラインで表される融解ピークの内、最も低温側にある融解ピークのピークトップ温度を、最も低温側の融解ピーク温度、一方、最も高温側にあるピークのピークトップ温

度を、最も高温側の融解ピーク温度とする。

【0048】

本発明で用いるグリコール酸結晶の収率は、以下の方法により算出し標記する。

すなわち、結晶析出操作に供した仕込み溶液中に存在するグリコール酸量を、仕込み溶液の質量と換算グリコール酸質量比の積より算出し（以下、全グリコール酸量、と略記する。）、この値に対する、得られたグリコール酸結晶の質量比率（質量％）として標記する。

【0049】

【参考例1】

〔グリコール酸水溶液調整例1〕

換算グリコール酸質量比が0.69、不純物としてジグリコール酸を1.2質量％、メトキシ酢酸を0.8質量％、ギ酸を0.4質量％含むグリコール酸水溶液（以下、グリコール酸標準液、と略記する。）を、窒素気流下にて常圧条件下、脱水濃縮することにより、水分が18質量％、換算グリコール酸質量比が0.83、単量体グリコール酸が54.5質量％、不純物として、ジグリコール酸を1.5質量％、メトキシ酢酸を0.8質量％、ギ酸を0.3質量％含有するグリコール酸水溶液（以下、特定組成液1、と略記する）を作成した。

【0050】

【参考例2】

〔グリコール酸水溶液調整例2〕

グリコール酸標準液を、窒素気流下にて減圧条件下、80℃にて脱水濃縮することにより、水分が13質量％、換算グリコール酸質量比が0.91、単量体グリコール酸が52質量％、不純物として、ジグリコール酸を1.7質量％、メトキシ酢酸を1.0質量％、ギ酸を0.2質量％含有するグリコール酸水溶液（以下、特定組成液2、と略記する）を作成した。

【0051】

【参考例3】

〔グリコール酸水溶液調整例3〕

グリコール酸標準液を、窒素気流下にて常圧条件下、脱水濃縮することにより、水分が7質量%、換算グリコール酸質量比が1.0、単量体グリコール酸が41質量%、不純物として、ジグリコール酸を1.9質量%、メトキシ酢酸を0.9質量%、ギ酸を0.3質量%含有するグリコール酸水溶液（以下、特定組成液3、と略記する）を作成した。

【0052】

【参考例4】

〔グリコール酸水溶液調整例4〕

グリコール酸標準液を、窒素気流下にて常圧条件下、脱水濃縮することにより、水分が3質量%、換算グリコール酸質量比が1.05、単量体グリコール酸が35質量%、不純物として、ジグリコール酸を2.0質量%、メトキシ酢酸を1.1質量%、ギ酸を0.24質量%含有するグリコール酸水溶液（以下、特定組成液4、と略記する）を作成した。

【0053】

【参考例5】

〔グリコール酸水溶液調整例5〕

換算グリコール酸質量比が0.60、不純物としてクロロ酢酸を0.7質量%、塩化ナトリウムを12質量%含有するグリコール酸水溶液を、窒素気流下にて常圧条件下、脱水濃縮を行った後、析出した塩化ナトリウムを減圧濾過により除去することにより、水分が14質量%、換算グリコール酸質量比が0.91、単量体グリコール酸が52質量%、不純物として、クロロ酢酸を1.1質量%、塩化ナトリウムを5質量%含有するグリコール酸水溶液（以下、特定組成液5、と略記する）を作成した。

【0054】

【実施例1】

攪拌器及び温度計を備えた1Lのフラスコに、特定組成液1を500g仕込み、温度0℃に冷却した後、純度99.99%のグリコール酸結晶0.5gを種結晶として加え、温度を0℃にて保持しつつ、100rpmで溶液を攪拌して15分間晶析を行った。結晶析出操作終了後、（株）桐山製作所製KIRIYAMA

ROHTO (商標) SU-95 で析出結晶を減圧濾過した。この際の濾過性は良好であった。

【0055】

回収結晶を、99.99質量%以上の純度を有するグリコール酸により5℃にて調整した換算グリコール酸質量比0.65の水溶液を用い、5℃の温度で4回振り掛け洗浄を行って、回収結晶中の母液等の残留物を除去した。次いで、一定の質量になるまで、35℃にて真空乾燥を行った。

得られたグリコール酸結晶の収率は、結晶析出操作に供した仕込み溶液中の全グリコール酸量に対して27質量%、純度は99.96質量%であった。

【0056】

【実施例2】

特定組成液2を用い、結晶を析出させる時間を2時間とした以外は実施例1と同様の操作を行ってグリコール酸結晶を得た。結晶を析出させた後のスラリーを減圧濾過した際の濾過性は良好であった。

得られたグリコール酸結晶の収率は、結晶析出操作に供した仕込み溶液中の全グリコール酸量に対して28質量%、純度は99.97質量%であった。

【0057】

【実施例3】

結晶析出操作終了後、結晶の分離回収を加圧濾過器で0.3MPaの圧力条件下(媒体として空気を使用)にて行った以外は、実施例2と同様の操作を行ってグリコール酸結晶を得た。

結晶を析出させた後のスラリーを加圧濾過した際の濾過性は良好であった。

得られたグリコール酸結晶の収率は、結晶析出操作に供した仕込み溶液中の全グリコール酸量に対して28質量%、純度は99.92質量%であった。

【0058】

【実施例4】

特定組成液3を用い、結晶を析出させる温度及び時間をそれぞれ、10℃、45分とした以外は、実施例1と同様の操作を行ってグリコール酸結晶を得た。結晶を析出させた後のスラリーを減圧濾過した際の濾過性は良好であった。

得られたグリコール酸結晶の収率は、結晶析出操作に供した仕込み溶液中の全グリコール酸量に対して23質量%、純度は99.90質量%であった。

【0059】

【比較例1】

水分が31質量%、換算グリコール酸質量比が0.7、単量体グリコール酸が59質量%、不純物として、ジグリコール酸を1.3質量%、メトキシ酢酸を0.7質量%、ギ酸を0.4質量%含有するグリコール酸水溶液を用い、晶析温度及び晶析時間をそれぞれ-18℃、1.5時間とした以外は、実施例3と同様の操作を行ってグリコール酸結晶を得た。結晶を析出させた後のスラリーを加圧濾過した際の濾過性は良好であった。

【0060】

得られたグリコール酸結晶の収率は、結晶析出操作に供した仕込み溶液中の全グリコール酸量に対して20質量%、純度は99.47質量%と低かった。

【0061】

【比較例2】

特定組成液4を用い、結晶を析出させる温度及び時間をそれぞれ10℃、1時間とした以外は、実施例3と同様の操作を行ってグリコール酸結晶を得た。結晶を析出させた後のスラリーは非常に高粘度であり、加圧濾過した際の濾過性は不良であった。

得られたグリコール酸結晶の収率は、結晶析出操作に供した仕込み溶液中の全グリコール酸量に対して20質量%、純度は99.68質量%と低かった。

【0062】

【実施例5】

グリコール酸標準液555g（以下、原液A、と略記する。）を、窒素気流下にて常圧条件下、脱水濃縮することにより、水分が13質量%、換算グリコール酸質量比が0.91、単量体グリコール酸が52質量%、不純物として、ジグリコール酸を1.7質量%、メトキシ酢酸を1.0質量%、ギ酸を0.3質量%含有する特定組成のグリコール酸水溶液420gを作成した（以下、特定組成液6、と略記する）。

【 0 0 6 3 】

次いで、特定組成液 6 の 4 2 0 g を用い、結晶を析出させる温度を 1 0 °C とした以外は実施例 1 と同様の結晶析出操作のみを行った後に、加圧濾過器で 0 . 3 M P a の圧力条件下（媒体として空気を使用）、析出結晶（以後、結晶 1、と略記する）を濾過分離した。

得られた濾液 3 4 0 g から、原液 A 中の全グリコール酸量の 1 5 % に対応するグリコール酸を含む液量を廃棄し、新たに、グリコール酸標準液 2 0 5 g（以下、原液 B、と略記する）を加えた。これを窒素気流下にて常圧条件下、液温度が 1 2 6 °C となるまで脱水濃縮することにより、水分が 1 4 質量%、換算グリコール酸質量比が 0 . 9 0、単量体グリコール酸が 5 1 質量%、不純物として、ジグリコール酸を 1 . 9 質量%、メトキシ酢酸を 1 . 4 質量%、ギ酸を 0 . 5 質量% 含有する 4 2 0 g の特定組成のグリコール酸水溶液を作成した（以下、特定組成液 7、と略記する）。

【 0 0 6 4 】

特定組成液 7 を用いた以外は、上述の特定組成液 5 を用いた場合と同様の結晶析出操作及び濾過操作により、析出結晶（以後、結晶 2、と略記する）を分離した。

上記の固液分離操作にて得られた結晶 1 を 3 0 0 m l のナスフラスコに移し、9 9 . 9 9 質量%以上の純度を有するグリコール酸を用いて 5 °C にて調整した、換算グリコール酸質量比 0 . 6 5 の水溶液 1 0 0 m l を添加後、5 °C にて 3 0 分間攪拌した。次いで、加圧濾過器で 0 . 3 M P a の圧力条件下（媒体として空気を使用）、析出結晶を濾過した。

【 0 0 6 5 】

前記母液等の残留物の除去操作を更に 1 回行った。

得られた加圧濾過後の回収結晶を、一定の質量になるまで、3 5 °C にて真空乾燥を行った。これと同様の操作を、結晶 2 についても実施した。いずれの場合においても、加圧濾過性は良好であった。

得られたグリコール酸結晶の収率は、いずれも結晶析出操作に供した仕込み溶液中の全グリコール酸量に対して 2 2 質量%、純度はそれぞれ 9 9 . 9 7 質量%

であり、母液をリサイクル使用しても収率及び純度の低下を招くことがなかった。

【 0 0 6 6 】

【実施例 6】

99.99質量%以上の純度を有するグリコール酸を用い、55℃にて調整した換算グリコール酸質量比1.00の水溶液を用いた以外は実施例5と同様の操作を行って、回収結晶からグリコール酸結晶を得た。

得られたグリコール酸結晶の収率は、いずれも結晶析出操作に供した仕込み溶液中の全グリコール酸量に対して22質量%、純度はそれぞれ99.99質量%であり、母液をリサイクル使用しても収率及び純度の低下を招くことがなかった。

【 0 0 6 7 】

【実施例 7】

実施例5と同様の特定組成液6を600g用い、結晶を析出させる温度を10℃とした以外は実施例1と同様の結晶析出操作のみを行った後に、加圧濾過器で0.3MPaの圧力条件下（媒体として空気を使用）、析出結晶（以後、結晶3、と略記する）を濾過分離した。

得られた濾液485gを窒素気流下にて常圧条件下、更に脱水濃縮することにより、水分が13質量%、換算グリコール酸質量比が0.91、単量体グリコール酸が51質量%、不純物として、ジグリコール酸を2.1質量%、メトキシ酢酸を1.2質量%、ギ酸を0.3質量%含有する特定組成のグリコール酸水溶液を作成した（以下、特定組成液8、と略記する）。

【 0 0 6 8 】

特定組成液8を用いた以外は、上述した特定組成液6を用いた場合と同様の方法により、析出結晶（以後、結晶4、と略記する）を濾過分離した。

上記の固液分離操作にて得られた結晶3を300mlのナスフラスコに移し、99.99質量%以上の純度を有するグリコール酸を用いて5℃にて調整した、換算グリコール酸質量比が0.65の水溶液100mlを添加後、5℃にて30分間攪拌した。次いで、加圧濾過器で0.3MPaの圧力条件下（媒体として空

気を使用)、析出結晶を濾過した。

【0069】

前記母液等の残留物の除去操作を更に1回行った。

得られた加圧濾過後の回収結晶を、一定の質量になるまで、35℃にて真空乾燥を行った。これと同様の操作を、結晶4についても実施した。いずれの場合においても、加圧濾過性は良好であった。

得られたグリコール酸結晶の収率は、いずれも結晶析出操作に供した仕込み溶液中の全グリコール酸量に対して22質量%、純度はそれぞれ99.97質量%であり、母液をリサイクル使用しても収率及び純度の低下を招くことがなかった。

【0070】

【実施例8】

特定組成液5を用い、結晶を析出させる際の温度を10℃とした以外は、実施例1と同様の操作を行ってグリコール酸結晶を得た。結晶を析出させた後のスラリーを減圧濾過した際の濾過性は良好であった。

得られたグリコール酸結晶の収率は、結晶析出操作に供した仕込み溶液中の全グリコール酸量に対して23質量%、純度は99.97質量%、塩化ナトリウム含有量は50ppm以下であり、これ以上のイオン交換樹脂処理などの精製を必要としないほどであった。

【0071】

【実施例9】

上記の実施例で得られたグリコール酸結晶を用いて、グリコール酸系樹脂の製造を行った。

〔樹脂製造例1〕

留出管及び攪拌翼を備えた100mlのパイレックス（登録商標）ガラス（コーニングガラスワークス社製）製セパラブルフラスコに、実施例1で作成したグリコール酸結晶76g、Purac（株）製90%L-乳酸水溶液10.0g、更に、これらの原料に対して0.07質量%のテトライソプロポキシゲルマニウムを仕込み、窒素置換を行った後に、130℃から150℃にて80分かけて昇

温し、150℃にて40分間保持して脱水を行った。この後、温度を150℃で、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ から $1.333 \times 10^2 \text{ Pa}$ まで3時間かけて減圧し、引き続き、減圧度 $1.333 \times 10^2 \text{ Pa}$ で1時間反応させて縮合水の除去を続けた。その後、更に、200℃に昇温し、減圧度 $1.333 \times 10^2 \text{ Pa}$ で7時間反応を継続した。反応終了後、圧力を $1.333 \times 10^2 \text{ Pa}$ に保持したまま温度130℃で2時間加熱処理して、重量平均分子量3.3万、160℃と181℃に融解ピークを有する結晶化グリコール酸-乳酸共重合体（以下、結晶化プレポリマー、と略記する）を作成した。

【0072】

上記で得られた結晶化プレポリマーを乳鉢で粉碎した後に篩にかけて、粒子直径が100 μm 以上300 μm 以下の粒状結晶化プレポリマーを得た。

パイレックス（登録商標）ガラス（コーニングガラスワークス社製）製U字管に前記粒状結晶化プレポリマー0.5gを充填し、反応圧力 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、反応温度170℃、にて、露点温度-85℃の窒素ガスを0.8NL／分の流量で流しながら、30時間固相重合を行った。

【0073】

得られた共重合体は、重量平均分子量18万の高分子量体であり、汎用樹脂用途向けに必要な機械強度を有していた。その結果を表1に示す。

〔樹脂製造例2〕

実施例2で得られた高純度のグリコール酸結晶を用いた以外は、樹脂製造例1と同様の方法で、グリコール酸-乳酸共重合体の製造を行った。その結果を表1に示す。

【0074】

〔樹脂製造例3〕

実施例3で得られた高純度のグリコール酸結晶を用いた以外は、樹脂製造例1と同様の方法で、グリコール酸-乳酸共重合体の製造を行った。その結果を表1に示す。

〔樹脂製造例4〕

実施例4で得られた高純度のグリコール酸結晶を用いた以外は、樹脂製造例1

と同様の方法で、グリコール酸-乳酸共重合体の製造を行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 5 】

〔樹脂製造例 5〕

比較例 1 で得られた高純度のグリコール酸結晶を用い、固相重合時間を 3 0 時間、更に延長して 5 0 時間とした以外は、樹脂製造例 1 と同様の方法で、グリコール酸-乳酸共重合体の製造を行った。その結果を表 1 に示す。

〔樹脂製造例 6〕

比較例 2 で得られた高純度のグリコール酸結晶を用い、固相重合時間を 3 0 時間、更に延長して 5 0 時間とした以外は、樹脂製造例 1 と同様の方法で、グリコール酸-乳酸共重合体の製造を行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 6 】

〔樹脂製造例 7〕

実施例 5 で得られた高純度のグリコール酸結晶を用いた以外は、樹脂製造例 1 と同様の方法で、グリコール酸-乳酸共重合体の製造を行った。その結果を表 1 に示す。

〔樹脂製造例 8〕

実施例 6 で得られた高純度のグリコール酸結晶を用いた以外は、樹脂製造例 1 と同様の方法で、グリコール酸-乳酸共重合体の製造を行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 7 】

〔樹脂製造例 9〕

実施例 7 で得られた高純度のグリコール酸結晶を用いた以外は、樹脂製造例 1 と同様の方法で、グリコール酸-乳酸共重合体の製造を行った。その結果を表 1 に示す。

〔樹脂製造例 1 0〕

実施例 8 で得られた高純度のグリコール酸結晶を用いた以外は、樹脂製造例 1 と同様の方法で、グリコール酸-乳酸共重合体の製造を行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 8 】

【表 1】

例	グリコール酸純度 (質量%)	固相重合時 間 (hr)	グリコール酸-乳酸共重合体 の重量平均分子量
樹脂製造例1	99.96	30	18.0万
樹脂製造例2	99.97	30	18.5万
樹脂製造例3	99.92	30	16.0万
樹脂製造例4	99.9	30	15.2万
樹脂製造例5	99.47	30	5.0万
		50	4.9万
樹脂製造例6	99.68	30	8.0万
		50	8.1万
樹脂製造例7	99.97	30	18.5万
樹脂製造例8	99.99	30	21.0万
樹脂製造例9	99.97	30	18.3万
樹脂製造例10	99.97	30	18.4万

【 0 0 7 9 】

【発明の効果】

本発明により、グリコール酸水溶液から、用途の広い結晶体として、極めて高純度のグリコール酸結晶を、簡便な方法で、工業的に生産性よく製造することが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 グリコール酸水溶液から、用途の広い結晶体として、極めて高純度のグリコール酸を、簡便な方法で、工業的に生産性よく製造する方法を提供すること。

【解決手段】 グリコール酸水溶液からグリコール酸結晶を製造するに際し、特定の水分含有率、換算グリコール酸質量比及びグリコール酸含有率を有するグリコール酸水溶液から、グリコール酸結晶を析出させた後、結晶を分離し、高純度のグリコール酸結晶を製造する。

【選択図】 選択図なし。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名 旭化成株式会社